



(51) 国際特許分類6 <b>C08L 77/00, C08K 3/34</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO99/13006</b>  (43) 国際公開日 1999年3月18日(18.03.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04023  (22) 国際出願日 1998年9月7日(07.09.98)  (30) 優先権データ 特願平9/242245                      1997年9月8日(08.09.97)                      JP 特願平10/67514                      1998年3月18日(18.03.98)                      JP 特願平10/130897                      1998年5月14日(14.05.98)                      JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.)(JP/JP) 〒660-0824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 若村和幸(WAKAMURA, Kazuyuki)(JP/JP) 山崎正明(YAMAZAKI, Masaaki)(JP/JP) 倉谷勝己(KURATANI, Katsumi)(JP/JP) 藤井 弘(FUJII, Hiroshi)(JP/JP) 〒611-0021 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社 宇治プラスチック工場内 Kyoto, (JP)		(74) 代理人 弁理士 森本義弘(MORIMOTO, Yoshihiro) 〒550 大阪府大阪市西区西本町1丁目10番10号 西本町全日空ビル4階 Osaka, (JP)  (81) 指定国      CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: <b>POLYAMIDE RESIN CORPORATION</b>  (54)発明の名称    ポリアミド樹脂組成物  (57) Abstract A polyamide resin composition having excellent mechanical strengths such as bending strength and flexural modulus, heat and impact resistances, and a light weight, and being capable of having a metallic appearance. By homogeneously dispersing 0.1 to 10 % by weight of a phyllosilicate on a molecular level in the polyamide resin composition, a reinforced polyamide resin can be formed. 0.1 to 10 parts by weight of metallic color-developing particles are incorporated into 100 parts by weight of the reinforced polyamide resin.		

曲げ強度や曲げ弾性率などの機械的強度や耐熱性や耐衝撃性が良好で、軽量でしかもメタリック調の外観を付与することのできるポリアミド樹脂組成物である。このポリアミド樹脂組成物は、層状珪酸塩 0.1 ~ 10 重量% が分子レベルで均一に分散されることで強化ポリアミド樹脂が構成される。前記強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、メタリック色を発現する粒子 0.1 ~ 10 重量部が配合される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

## 明 細 書

## ポリアミド樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は、ポリアミド樹脂組成物に関し、このポリアミド樹脂組成物からなる成形品は、軽量でかつ、剛性、耐熱性、耐衝撃性、耐熱変色性に優れ、前記成形品の表面には塗装を施すことなく美しいメタリックな色調を発現することができる。特に本発明は、自動車  
10 のエンジンカバーや家電製品などの内外装カバーとして好適に使用できるポリアミド樹脂組成物に関する。

## 背景技術

自動車のエンジンカバーや家電製品などの内外装カバーは、ポリアミド樹脂などの熱可塑性樹脂にて形成されることが一般的である  
15 。このような樹脂成形品の外観には、鋼やアルミニウム合金のようなメタリックな色調が要求される場合がある。特に近年では、樹脂成形品の美観に対する要求が高まり、単にメタリックな色調を有するだけでなく、光沢感を有したうえで高輝感を抑えたメタリックな  
20 色調が要求されている。また、メタリックな色調も、銀灰色からやや白みがかった灰白色のものまで様々な種類の色調が要求されている。

このような要求を満たすために、従来より、樹脂成形品の表面にアルミニウムなどの金属粉を含有する塗料を塗装する方法いわゆる  
25 メタリック塗装が行なわれている。しかし、このメタリック塗装で

は、有機溶剤を使用するために、作業環境面で問題がある。また、生産性に劣りコストが高くなる。

上記の問題点を解消する方法として、ポリアミド樹脂などの熱可塑性樹脂に、アルミニウムなどの金属粉や、マイカ、ワラストナイト、ガラスなどの表面に金属を被覆した光沢性粒子を充填した樹脂組成物が提案されている。

例えば特公昭 5 7 - 4 0 1 8 1 号公報には、ポリエチレンやポリ塩化ビニルなどの合成樹脂に、アルミニウム粉を混ぜた樹脂組成物が提案されている。

10 また、ウエルドラインなどの流れ模様を抑制する目的で特定の粒子径とアスペクト比とを有するアルミニウム粉を熱可塑性樹脂に配合した樹脂組成物が提案されている（特公平 6 - 9 9 5 9 2 号公報、特公平 6 - 9 9 5 9 3 号公報、特公平 6 - 9 9 5 9 4 号公報）。

さらに、ポリエチレンテレフタレート樹脂や A B S 樹脂などの熱可塑性樹脂に、アルミニウム粉とマイカ製パール顔料とを配合して金属光沢性を改良した樹脂組成物が種々提案されている（特開昭 5 0 - 8 9 4 4 3 号公報、特開昭 5 5 - 4 5 7 5 3 号公報、特許第 2 5 2 4 9 2 2 号など）。

しかし、上記した樹脂組成物からなる成形品は、いずれもメタリックな色調は得られるが、剛性や耐熱性の点で問題がある。

20 一方、剛性や耐熱性を改良する目的でアルミニウム粉などを含有した熱可塑性樹脂にマイカやガラス繊維を配合した樹脂組成物が提案されている（特許第 2 7 1 8 0 8 3 号）。しかし、この樹脂組成物からなる成形品は、耐熱性や剛性は高くなるものの、美しいメタリックな色調を有する外観を得ることが難しく、しかも重いという

25

問題がある。

さらに、特開平 9 - 7 6 2 7 2 号公報には、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂に導電性粒子と圧電性粒子とを混ぜた樹脂組成物が提案されている。この樹脂組成物からなる成形品は耐衝撃性に優れたものの、剛性が低くまたコスト高になる。

ところで、上述した樹脂組成物は、家電製品などの内外装カバーには適しているが、自動車のエンジンカバーのように高温状態で長期間使用される場合には、耐熱変色性もさらに要求される。しかし、上述のように良好な外観性と十分な耐熱変色性とを兼ね備えた成形品とすることのできる樹脂組成物は未だ得られていない。

本発明は、軽量であるとともに、剛性、耐熱性、耐衝撃性、耐熱変色性に優れた成形品とすることができ、前記成形品の表面には塗装を施すことなく、美しいメタリックな色調を発現することができるポリアミド樹脂組成物を提供することを技術的課題とする。

15

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討をした結果、本発明をなすに至ったものである。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、層状珪酸塩 0.1 ~ 10 重量 % が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、メタリック色を発現する粒子 0.1 ~ 10 重量部を配合してなることを特徴とする。

本発明のポリアミド樹脂組成物によれば、ポリアミド樹脂に層状珪酸塩を分子レベルで均一に分散させた強化ポリアミド樹脂を主成分とすることで、このポリアミド樹脂組成物からなる成形品を軽量

25

で、しかも剛性、耐熱性、耐衝撃性に優れたものとすることができる。

また、上記の強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対しメタリック色を発現する粒子 0.1 ~ 10 重量部を配合することで、このポリアミド樹脂組成物からなる成形品の表面にメタリック色を発現させることができる。

さらに、このポリアミド樹脂組成物は、再利用が可能であることからコストダウンを図ることができる。

発明を実施するための形態

本発明のポリアミド樹脂組成物は、層状珪酸塩 0.1 ~ 10 重量 % が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、メタリック色を発現する粒子 0.1 ~ 10 重量部を配合してなる必要がある。

主成分となる樹脂として、層状珪酸塩 0.1 ~ 10 重量 % が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂を用いることで、本発明のポリアミド樹脂組成物からなる成形品を、軽量で、しかも剛性、耐熱性、耐衝撃性などの機械的特性に優れたものとすることができる。

また、上記のように構成された強化ポリアミド樹脂 100 重量部には、メタリック色を発現する粒子を 0.1 ~ 10 重量部の割合で配合する必要がある。メタリック色を発現する粒子の配合割合が 0.1 重量部よりも少ないと樹脂成形品とした時に、その表面にメタリック感が発現しない。メタリック色を発現する粒子の配合割合が 10 重量部を超えると、樹脂組成物に対する強化ポリアミド樹脂の割合が少なくなるため、成形性に劣るものとなる。

このようにメタリック色を発現する粒子を強化ポリアミド樹脂に対して特定の割合で配合することで、得られた樹脂組成物からなる成形品は、剛性に優れ、かつその成形品の表面に光沢感のあるメタリックな色調を発現することができる。また、強化ポリアミド樹脂にメタリック色を発現する粒子を配合するだけで作製することができるため、上記従来のメタリック塗装法に較べてコストダウンが図れる。

本発明のポリアミド樹脂組成物の主成分となる樹脂としては、ポ

リアミド樹脂に層状珪酸塩を 0.1 ~ 10 重量% 好ましくは 1 ~ 10 重量% 配合し、この層状珪酸塩を分子レベルで均一に分散した強化ポリアミド樹脂を用いる必要がある。

- 層状珪酸塩の配合割合が 0.1 重量% より少なくなると、成形品  
5 とした際に、曲げ強度や曲げ弾性率といった機械的強度や、耐熱性に劣るものとなる。また、層状珪酸塩の配合割合が 10 重量% より多くなると、成形品とする際の射出成形が困難となる。

- ポリアミド樹脂中に層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散するとは、珪酸塩層がポリアミド樹脂マトリックス中に分散する際に、  
10 それぞれの層状珪酸塩が平均 20 Å 以上の層間距離を保っている場合をいう。ここで、層間距離とは珪酸塩層の重心間の距離を指し、均一に分散するとは前記珪酸塩層の一層一層、もしくは平均的な重なりが 5 層以下の多層物が、平行あるいはランダム、もしくは平行とランダムが混在した状態で、その 50 % 以上、好ましくは 70 % 以上  
15 上が塊を形成することなく分散している状態をいう。例えば層状珪酸塩として膨潤性フッ素雲母系鉱物を用いた場合には、前記膨潤性フッ素雲母鉱物がポリアミド樹脂中に分子レベルで均一に分散されると、樹脂ペレットについて広角 X 線回折測定を行った際に、膨潤性フッ素雲母系鉱物の厚み方向に起因する 12 ~ 13 Å のピークが  
20 消失される。したがって、この測定により膨潤性フッ素雲母系鉱物の分散状態が確認できる。このようにポリアミド樹脂に層状珪酸塩を分子レベルで均一に分散させた強化ポリアミド樹脂を用いることで、本発明のポリアミド樹脂組成物を成形品とした際に、曲げ強度や曲げ弾性率といった機械的強度だけでなく、耐熱性、耐衝撃性に  
25 優れたものとすることができる。

また、層状珪酸塩が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂は、ガラス繊維などの繊維状強化材やタルクなどのミネラルで強化した強化ポリアミド樹脂に較べて、層状珪酸塩を少量配合するだけで強化できるため、軽量な成形品とすることができる。

- 5      本発明における強化ポリアミド樹脂を得るには、ポリアミド樹脂を形成するアミノカルボン酸、ラクタム、ジアミンとジカルボン酸（それらの一对の塩も含まれる）などのモノマーに、層状珪酸塩を所定量存在させた状態で、モノマーを重合する方法が挙げられる。もしくは、長鎖4級アンモニウム塩で前処理した層状珪酸塩とポリアミド樹脂とを二軸押出機を用いて熔融混練する方法がある。
- 10

強化ポリアミド樹脂を構成するポリアミド樹脂は、アミノカルボン酸の重縮合、もしくはラクタムの重合、又はジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られる。

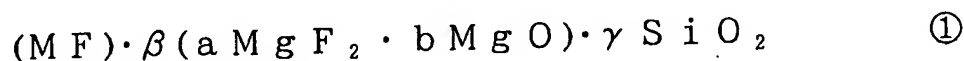
- このようなポリアミド樹脂の好ましい例としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリウンデカメチレンアジバミド（ナイロン116）、ポリウンデカミド（ナイロン11）、ポリドデカミド（ナイロン12）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンPACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチルPACM12）、ポリメタキシリレンアジバミド（ナイロンMXD6）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリノ
- 15
- 20
- 25

ナメチレンテレフタルアミド（ナイロン 9 T）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン 11 T）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド（ナイロン 11 T（H））、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン TMHT）又はこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがあり、中でも特にナイロン 6 又はこれらの共重合体が好適に使用できる。

ポリアミド樹脂の相対粘度は、特に限定されるものではない。しかし、溶媒として 96 重量%濃硫酸を用い、温度 25℃、濃度 1 g/dl の条件で測定した相対粘度が 1.5～5.0 の範囲であることが好ましい。相対粘度が 1.5 未満であると成形品としたときの曲げ強度や曲げ弾性率といった機械的強度が低下し、相対粘度が 5.0 を超えると成形性が急速に低下する。

ポリアミド樹脂に配合する層状珪酸塩としては、モンモリロナイト、バイデライト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト等のスメクタイト系鉱物や、バーミキュライト等のバーミキュライト系鉱物や、白雲母、黒雲母、パラゴナイト、レピトライト、膨潤性フッ素雲母等の雲母系鉱物や、マーガライト、クリントナイト、アナンダイト等の脆雲母系鉱物や、ドンバサイト、スドーアイト、クッケアイト、クリノクロア、シャモサイト、ニマイト等の緑泥石系鉱物や、セピオライト等の含水イノケイ酸塩系鉱物等が挙げられ、中でも膨潤性フッ素雲母鉱物やモンモリロナイトが好適に使用できる。特に膨潤性フッ素雲母鉱物は、強化ポリアミド樹脂中における均一分散性が良く、また、層間を広げるために、アミノカルボン酸のアンモニウム塩やオニウム塩などの有機塩での前処理を特に必要としないため好適に使用できる。

膨潤性フッ素雲母系鉱物は、具体的には、雲母の水酸基をフッ素で置換したものであり、その化学構造は次式で示される。



(式中、Mはナトリウム又はリチウムを表し、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $a$ 及び  
5  $b$ は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。)

このような膨潤性フッ素雲母系鉱物の製造法としては、例えば、酸化珪素や酸化マグネシウムを各種のフッ化物と混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉で $1400 \sim 1500^\circ C$ の温度で完全に  
10 溶解し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母系鉱物を結晶生長させるいわゆる溶融法がある。

また、タルクを出発物質として用い、これにアルカリイオンをインターカレーションしてフッ素雲母系鉱物を得る方法がある（特開平2-149415号公報）。この方法では、タルクに珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で $700 \sim 1200^\circ C$ で短時間加熱処理することによって膨潤性フッ素雲母系  
15 鉱物を得ることができる。

このような膨潤性フッ素雲母系鉱物をポリアミド樹脂を形成するモノマー中に分散させて重合すると、フッ素雲母系鉱物の珪酸塩層の層  
20 間が広がり、各層間にポリアミド樹脂が挿入されて、膨潤性フッ素雲母系鉱物が分子レベルで分散された強化ポリアミド樹脂とすることができる。しかも膨潤性フッ素雲母系鉱物は、少量の添加でもポリアミド樹脂への均一分散性が良いため、出来上がった強化ポリアミド樹脂は、繊維状強化材を配合した強化ポリアミド樹脂に比べて軽く  
25 なり、さらに耐熱性も向上する。

本発明における強化ポリアミド樹脂を得るには、ポリアミド樹脂を形成するアミノカプロン酸、ラクタム、ジアミンとジカルボン酸（それらの一対の塩も含まれる）などのモノマーに、上記の層状珪酸塩を所定量存在させた状態で、モノマーを重合すればよい。

- 5      なお、本発明においては、上記の強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対してさらに非強化ポリアミド樹脂を 200 重量部以下の割合で配合してもよい。すなわち、ポリアミド樹脂組成物のチップと非強化ポリアミド樹脂のチップとを成形時に混ぜて使用することで、得られたポリアミド樹脂組成物は非強化ポリアミド樹脂を配合して  
10    いないポリアミド樹脂組成物よりも、成形品としたときの引張りウエルド強度が向上するため好ましい。

- 強化ポリアミド樹脂に配合することができる非強化ポリアミド樹脂の好ましい例としては、ポリカプロアミド（ナイロン 6）、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン 4 6）、ポリヘキサメチレン  
15    アジバミド（ナイロン 6 6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン 6 10）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン 6 12）、ポリウンデカメチレンアジバミド（ナイロン 1 1 6）、ポリウンデカミド（ナイロン 1 1）、ポリドデカミド（ナイロン 1 2）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド、（ナイ  
20    ロン P A C M 1 2）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチル P A C M 1 2）、ポリメタキシリレンアジバミド（ナイロン M X D 6）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン 6 T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン 6 I）、ポリノナメチレンテレフタルア  
25    ミド（ナイロン 9 T）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（

ナイロン 1 1 T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタル  
アミド(ナイロン 1 1 T (H))、ポリトリメチルヘキサメチレン  
テレフタルアミド(ナイロン T M H T) 及びこれらの共重合ポリア  
ミド、混合ポリアミド等があり、中でもナイロン 6、ナイロン 6 6  
5、ナイロン 4 6、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2、その中でも特にナ  
イロン 6、ナイロン 6 6 又はこれらの共重合ポリアミド、混合ポリ  
アミドが好適に使用できる。

なお、本発明における非強化ポリアミド樹脂には、1 重量% 以下  
の割合で結晶核剤が配合されていると、ポリアミド樹脂組成物の結  
10 晶性が向上して成形性が改善されるのでより好ましい。かかる結晶  
核剤としてはタルク、シリカ、カオリン、グラファイト、酸化マグ  
ネシウム、酸化アルミニウム等を挙げることができ、タルクが特に  
好ましい。

本発明のポリアミド樹脂組成物に配合するメタリック色を発現す  
15 る粒子は、金属反射面を有する粒子、あるいは前記金属反射面を有  
する粒子と灰白色ないし白色の反射面を有する粒子との混合物であ  
る。

金属反射面を有する粒子としては、金属粒子や金属皮膜が表面に  
形成された粒子が挙げられる。

20 金属粒子としては、アルミニウム、ニッケル、錫、銅、鉄、金、  
銀、白金などの粒子、またはこれらの金属を基質とする黄銅、ステ  
ンレスなどの合金の粒子が挙げられ、中でもアルミニウム、ニッケ  
ル、錫の粒子が好ましく、アルミニウムの粒子が特に好ましい。

金属皮膜が表面に形成された粒子としては、樹脂やガラスなどの  
25 金属以外の素材からなる粒状の基材に、上記の金属からなる金属膜

- を付着させた粒子が好適である。このように基材表面に上記の金属からなる皮膜を有していれば基材は特に限定されるものではない。前記基材の具体例としては、各種のガラス粒子、カーボン粒子、各種樹脂の粒子などが挙げられる。各種樹脂の具体例としては、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋ポリスチレン樹脂などを用いることができるが、その耐熱温度はマトリックスとなる強化ポリアミド樹脂の成形時の温度を考慮して決める必要がある。基材樹脂の耐熱温度がマトリックスとなる強化ポリアミド樹脂の成形時の温度よりも著しく低いと、
- 5 溶解混練するときに金属皮膜を付着させた樹脂粒子が必要以上に熱変形し、所望のメタリック色を発現する成形品が得られない場合がある。なお、各種のガラス粒子、カーボン粒子、各種樹脂の粒子などの基材表面に金属皮膜を施す方法は、特に限定されるものではない。
- 10 灰白色ないし白色の反射面を有する微粒子としては、マイカやガラスフレークなどの基材となる粒子を、酸化チタンなどの灰白色ないし白色の材料でコーティングしたものが挙げられる。この灰白色ないし白色の材料は、光沢を有するものであるのが好適である。具体的にはマイカ粒子を酸化チタンでコーティングしたマイカ製パール
- 15 顔料が好適に使用できる。なお、マイカやガラスフレークなどからなる基材表面に皮膜を施す方法は、特に限定されるものではない。

上記本発明のポリアミド樹脂組成物は、詳細には、金属反射面を有する粒子がアルミニウム粉であり、灰白色ないし白色の反射面を有する粒子がマイカ製パール顔料であり、前記アルミニウム粉の平

25

均粒子径が  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  でアスペクト比が  $5 \sim 3000$ 、前記マイカ製パール顔料の平均粒子径が  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  でアスペクト比が  $5 \sim 500$  であり、さらに前記アルミニウム粉とマイカ製パール顔料とをその配合割合が重量比でアルミニウム粉／マイカ製パール顔料 =  $50 / 50 \sim 98 / 2$  となるように配合した混合物を、上述の強化ポリアミド樹脂  $100$  重量部に対して、 $0.1 \sim 10$  重量部配合することが特に好ましい。

- ポリアミド樹脂組成物を成形品にしたときの外観は、粒子径と、粒子径をその厚みで除算した値であるアスペクト比とに依存する。
- 10 アルミニウム粉の平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$  未満では、成形品とした際にメタリックな色調が得られず、平均粒子径が  $100 \mu\text{m}$  を超えるとポリアミド樹脂への分散性が悪くなり高輝感のあるメタリックなものとなる。また、アスペクト比が  $5$  よりも小さくなると、成形品の色調が白色に近づき光沢感に劣る艶のないものとなり、アスペクト比が  $3000$  を超えるものは製造するのが難しい。また、マイ
- 15 カ製パール顔料の平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  未満では、成形品とした際にメタリックな色調が得られず、 $50 \mu\text{m}$  を超えると分散性が悪くなり、光沢感を発現しないものとなる。また、アスペクト比が  $5$  未満であるものは製造するのが難しく、アスペクト比が  $500$  を超えるとメタリック色を発現しにくくなる。
- 20

アルミニウム粉とマイカ製パール顔料とを混合して用いる場合には、重量比でアルミニウム粉／マイカ製パール顔料 =  $50 / 50 \sim 98 / 2$  とすることが美しいメタリックな色調が得られる点で好ましい。

- 25 また、上記の配合割合にて混合されたアルミニウム粉とマイカ製

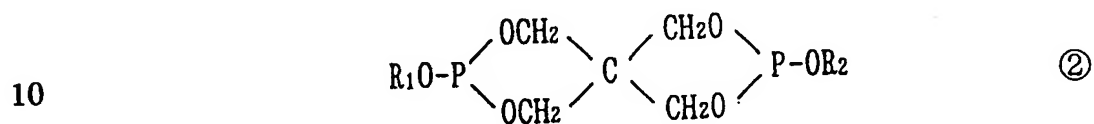
パール顔料との混合物は、強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部の範囲で混合する必要がある。混合物の配合割合が 0.1 重量部より少なくなると、成形品とした際にメタリックな色調が得られず、光沢感にも劣るものとなり、配合割合が 10 重量部を超えると、成形性に劣るものとなる。

また、本発明のポリアミド樹脂組成物には、強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、ホスファイト系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、チオエーテル系化合物及びハロゲン化銅からなる群より選ばれた熱変色防止剤を 5 重量部以下の割合で配合することが好ましい。このような熱変色防止剤を配合したポリアミド樹脂組成物にて成形品を形成すると、成形品を使用する際に、成形品が高温状態に長時間さらされても、成形品の表面が変色することの無い耐熱変色性に優れたものとすることができる。熱変色防止剤は、強化ポリアミド樹脂に対してわずかな量を配合するだけで所望の性能を発揮するので、上述のように強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して 5 重量部以下配合するだけでよい。熱変色防止材の配合割合が 5 重量部を超えると、コスト高になり、また機械的強度も低下する。

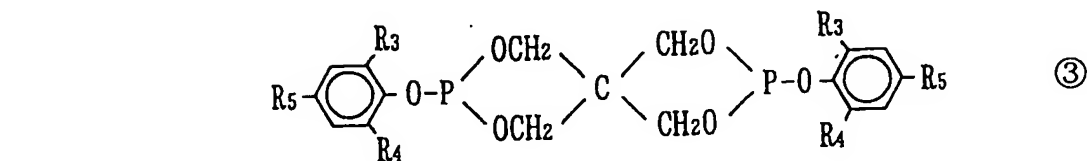
なお、本発明において耐熱変色性に優れるポリアミド樹脂組成物とは、具体的には、後述の耐熱変色試験を行った際に、色差値  $\Delta E$  が 12 以下になるようなポリアミド樹脂組成物である。このような耐熱変色性を有するポリアミド樹脂組成物とすることで、例えば自動車のエンジンカバーのように使用時に高温となるもの、具体的には 120℃位の高温になるものに長時間使用しても、熱変色を防止することができる。

本発明において耐熱変色性を付与する目的で配合する熱変色防止剤としては、上述のようにホスファイト系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、チオエーテル系化合物及びハロゲン化銅が挙げられ、中でもホスファイト系化合物及びヒンダードフェノール系化合物が好ましく、ホスファイト系化合物が特に好ましい。

ホスファイト系化合物としては、具体的には、下記②式または下記③式の一般式で表される化合物であって、常温（25℃）で白色粉末もしくは白色フレーク状のものが用いられる。



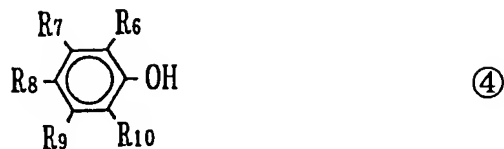
[ただし、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は炭素数1～20のアルキル基を示す。]



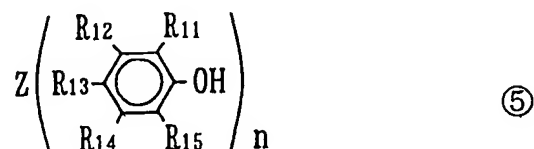
[ただし、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ は炭素数1～5のアルキル基、水素原子を示す。]

上記のような化合物としては、例えば、旭電化工業社製の商品名アデカスタブPEP-8、PEP-8F、PEP-8W、PEP-11C、PEP-24G、PEP-36などが相当し、PEP-24G、PEP-36が好適に使用でき、PEP-36が特に好適に使用できる。

ヒンダードフェノール系化合物としては、下記④式または下記⑤式の一般式で表される化合物であって分子量が450以上の化合物が用いられる。



- 5 [ただし、 $\text{R}_6$ は炭素数1～20のアルキル基、 $\text{R}_7 \sim \text{R}_{10}$ はそれぞれ独立した水素原子、炭素数1～30のアルキル基または1価の有機基を示す。]



- 10 [ただし、 $\text{R}_{11}$ は炭素数1～20のアルキル基、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{15}$ のうち3個はそれぞれ独立した水素原子、炭素数1～30のアルキル基または1価の有機基で、1個は結合手、 $n$ は2～4の整数、 $\text{Z}$ は $n$ 価の基を示す。]

- 15 分子量が450より小さくなるとヒンダードフェノール系化合物が分解し易くなり、ガスの発生などが生じるため好ましくない。

- ヒンダードフェノール系化合物の具体例としては、トリエチレングリコールービスー3ー(3'ー $\alpha$ ーブチルー4'ーヒドロキシー5ーメチルフェニル)プロピオネート、1, 3, 5ートリス(3', 5'ー $\alpha$ ーブチルー4'ーヒドロキシベンゾイル)イソシアヌレート、1, 3, 5ートリメチルー2, 4, 6ートリス(3', 5'ー $\alpha$ ーブチルー4'ーヒドロキシベンジル)ベンゼン、ヘキサメチレングリコールービスー[ $\beta$ ー(3, 5ー $\alpha$ ーブチルー4'ーヒドロキシフェニル)プロピオネート]、6ー(4'ーヒドロキシー3', 5'ー $\alpha$ ーブチルアニリノ)ー2, 4ービスーオク  
25 チルーチオー1, 3, 5ートリアジン、テトラキス[メチレンー3

(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピ  
 オネート] メタン、2, 2'-チオ [ジエチル-ビス-3 (3''',  
 5''-ジ-tert-ブチル-4''-ヒドロキシフェニル) プロピオネート  
 ]、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-  
 5 ブチルフェノール) プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレン  
 -ビス-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-プロ  
 パミド)、1, 3, 5-トリス (3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-  
 ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、3', 5'-ジ-tert-ブチ  
 ル-4'-ヒドロキシ-ベンジルホスホリックアシッドジメチルエ  
 10 ステル、ビス ((3, 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジ  
 ルホスホリックアシッド) モノメチルエステルのニッケル塩などが  
 挙げられ、N, N'-ヘキサメチレン-ビス-3-(3', 5'-ジ-tert-  
 tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-プロパミド) が好適に用いられる  
 。これらは単独又は2種類以上を組み合わせ用いられる。具体的  
 15 には、例えば、チバガイギー社製のB 1 1 7 1や、味の素社製のレ  
 オファス T P P などが好適に使用できる。

チオエーテル系化合物は、例えば、旭電化工業社製の商品名アデ  
 カスタブ A O - 2 3、A O - 4 1 2 S、A O - 5 0 3 A などが相当  
 する。

20 ハロゲン化銅としては、塩化第一銅、塩化第二銅、ヨウ化第一銅  
 、ヨウ化第二銅が挙げられ、塩化第一銅が好適に使用できる。

なお、熱変色防止剤としてホスファイト系化合物を使用した場合  
 には、樹脂組成物の粘度上昇が発生するため、この粘度上昇を抑制  
 する目的で流動性改良剤を配合することが好ましい。流動性改良剤  
 25 の配合割合は、強化ポリアミド樹脂 1 0 0 重量部に対して 5 重量部

以下であることが好ましい。流動性改良剤の配合割合が5重量部を超えると、機械的強度や耐熱性が低下する傾向にある。

流動性改良剤は特に限定されるものではないが、酸化ポリエチレンワックス、脂肪族ビスアミド、高級脂肪酸の金属塩のいずれかが

5 好適に使用できる。

酸化ポリエチレンワックスとしては、例えば、ヤスハラケミカル社製の商品名ネオワックスE、ネオワックスE-20、ネオワックスE-3、ネオワックスAE-3などが相当し、特にネオワックスE-20が好適に使用できる。

10 脂肪族ビスアミドとしては、例えば、メチレンビスステアリルアミド、メチレンビスラウリルアミド、エチレンビスステアリルアミド、エチレンビスラウリルアミド、エチレンビスオレイルアミド、エチレンビスベヘニルアミドが挙げられるが、エチレンビスステアリルアミドが特に好ましい。

15 また、高級脂肪酸の金属塩としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ミスチリン酸などの各種金属塩が挙げられるが、ステアリン酸の金属塩が特に好ましい。その具体例を挙げると、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛などがあ  
20 る。

また、本発明のポリアミド樹脂組成物には、強化ポリアミド樹脂100重量部に対して、耐衝撃性改良剤を10重量部以下の割合で配合することが好ましい。

耐衝撃性改良剤としては、成形体の耐衝撃性を改良できるもので  
25 あれば特に制限されるものではない。具体的には、例えば、エチレ

ンと不飽和カルボン酸あるいはエチレンと不飽和カルボン酸金属塩  
とから得られる共重合体からなる耐衝撃性改良剤、0.01～10  
モル%の酸基を含有するオレフィン共重合体からなる耐衝撃性改良  
剤、0.01～10モル%の酸基を含有するビニル系芳香族化合物  
5 と共役ジエン系化合物とから得られるブロック共重合体または前記  
ブロック共重合体の水素添加物からなる耐衝撃性改良剤などから選  
ばれる少なくとも1種のものを用いることができる。

エチレンと不飽和カルボン酸あるいはエチレンと不飽和カルボン  
酸金属塩とから得られる共重合体からなる耐衝撃性改良剤において  
10 は、前記共重合体中のエチレン単位の割合が90～98モル%であ  
り、残部が実質的に不飽和カルボン酸単位および不飽和カルボン酸  
金属塩単位からなるものが好適に使用できる。エチレン単位の割合  
があまり少なすぎる場合は、剛性は高いが耐衝撃性の低い材料とな  
るために好ましくなく、また衝撃強度の向上があまりなくなり層剥  
15 離する場合もあるために好ましくない。

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタク  
リル酸などを例示することができ、この不飽和カルボン酸は、その  
一部がメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルまたは  
ブチルエステルなどであってもよい。

20 不飽和カルボン酸の金属塩は、前記不飽和カルボン酸と元素周期  
律表のⅠA、ⅠB、ⅡA、ⅡB、ⅢA族およびⅧ族の第4周期の金  
属との塩である。かかる金属としては、ナトリウム、カリウム、銅  
、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、アル  
ミニウム、鉄、コバルトおよびニッケルなどを例示することができ  
25 、これらのなかでもナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシ

ウム、バリウムおよび亜鉛が好ましい。

0.01～10モル%の酸基を含有するオレフィン共重合体からなる耐衝撃性改良剤において、前記オレフィン共重合体は、エチレン単位とプロピレン単位とを70モル%以上含有するブロック共重合体もしくはランダム共重合体である。前記エチレン単位とプロピレン単位との配合割合はモル比で、1:2～6:1である。前記オレフィン共重合体の2.16kg/230℃におけるメルトフローレート値は1～10であるものが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン、アミレンなどのオレフィン系炭化水素から得られる共重合体が挙げられる。

前記オレフィン共重合体には、0.01～10モル%の酸基を含有する必要がある、酸基の含有量が0.01モル%よりも少なくなると、ポリアミド樹脂との相容性が悪くなり、耐衝撃性があまり向上しない。酸基の含有量が10モル%を超えると、耐衝撃性の向上の効果が頭打ち状態となり、また生産性が悪くなるために好ましくない。オレフィン共重合体に酸基を導入する方法としては、共重合時にベンゾイルペルオキシド、ト-ブチルヒドロペルオキシドなどのラジカル発生材剤と、無水マレイン酸またはアクリル酸などを反応させる方法を適用することができる。

なお、上記のオレフィン共重合体には、不飽和結合を有する構成単位を含有させてもよい。前記不飽和結合を有する構成単位は、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどを共重合させることによって導入することができる。

0.01～10モル%の酸基を含有するビニル系芳香族化合物と共役ジエン系化合物とから得られるブロック共重合体または前記ブ

ロック共重合体の水素添加物からなる耐衝撃性改良剤において、前記ブロック共重合体の製造原料であるビニル系芳香族化合物としては、スチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチルスチレンおよびビニルトルエンなどが挙げられ、これらは単体で使用することもできるが、2種類以上を併用しても良い。

前記ブロック共重合体は、ビニル系芳香族化合物単位からなる重合体（I）と共役ジエン系化合物単位からなる重合体（II）とが、I-II-I（Iは同一でも、相異になっていてもよい。）で示されるブロック構造であるものが好ましい。前記ブロック共重合体がこのような構成であることにより、耐衝撃性の向上と良好な成形性とを維持できるものである。また、重合体（II）は、その一部が水素添加されていてもよい。

前記共重合体を構成する前記重合体（I）と重合体（II）の割合は、重合体（II）の割合が60モル%以上であるものが好ましい。

15 重合体（II）の割合があまりに少なすぎると耐衝撃性向上効果が発揮されないために好ましくない。

かかる共重合体は、0.01～10モル%の酸基を含有するものである。酸基の含有量がこの範囲外であるとする、前記0.01～10モル%の酸基を含有するオレフィン共重合体からなる耐衝撃性改良剤と同様な理由から好ましくない。ビニル芳香族化合物に酸基を導入する方法としては、前記0.01～10モル%の酸基を含有するオレフィン共重合体からなる耐衝撃性改良剤と同様な方法を適用することができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物には、強化ポリアミド樹脂100重量部に対して、強化材を10重量部以下の割合で配合することも

25

できる。強化材を配合したポリアミド樹脂組成物にて成形品を形成すると、曲げ強度や曲げ弾性率といった機械的強度や、耐衝撃性が向上する。強化材の配合割合が10重量部を超えると、メタリックな色調が発現しないものとなる。

- 5      強化材としては、ガラス繊維などの繊維状強化材、タルク、マイカ、ワラストナイトなどのミネラル、あるいは繊維状強化材とミネラルとの混合物が好適に使用できる。

繊維状強化材としては、耐熱性を有し、弾性率、強度、弾性回復率等の力学特性に優れた短繊維、ウイスキー、フィブリッド等の繊維状の配合材であり、例えばガラス繊維、アルミニウム繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー等の無機繊維、アラミド繊維等の有機繊維等を挙げることができる。これら  
10      の中で力学特性、経済性等を総合的に考慮するとガラス繊維が好ましい。

- 15      また、繊維状強化材がガラス繊維である場合には、繊維長が0.1～7mmのものが好ましく、0.3～5mmのものが特に好ましい。また、ガラス繊維の径は9～13 $\mu$ mの範囲にあるものが好ましい。

ミネラルとしては、タルク、マイカ、ワラストナイト、クレー、カオリン、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなどを挙げることができ、タルク、マイカ、ワラストナイトなどが好ましい。

- 20      なお、本発明のポリアミド樹脂組成物には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、光安定剤、耐候剤、可塑剤、滑剤、着色剤  
25      なわな

、離型剤、顔料、難燃剤等の層状珪酸塩以外の強化材等の添加剤を添加してもよく、これらはポリアミド樹脂組成物を溶融混練もしくは溶融成形する際に加えられる。

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は特に限定されるものではないが、強化ポリアミド樹脂とメタリック色を発現する粒子と熱変色防止剤などの各種添加剤とを二軸押出機を用いて溶融混練し、ペレット化することが好ましい。このようにして得られた樹脂組成物は、通常の成形加工法で目的の成形品とすることができる。成形加工法としては、例えば、射出成形、押出成形などの熱溶融成形法が挙げられ、特に射出成形による方法が好ましい。

本発明のポリアミド樹脂組成物を用いて得られる成形品は、剛性や耐熱性や耐衝撃性が良好で、軽量でかつメタリック調の外観を有するので、自動車のエンジンカバー、シリンダーヘッドカバー、タイミングベルトカバー、フェンダー、フード、トランクリッド、ピラー、ルーフ、バンパー、ドアハンドル、ホイールキャップ、二輪マフラーカバー、フードガーニッシュ、ベントルーバー等の車体部品や、クラスターやコンソールやピラー等の内装部品や、ランプリフレクターなどの家電製品の内外装カバーや、電動工具ハウジングや、食器乾燥器、ファンヒーター、熱器具、電磁調理器などのカバー材として好適に使用でき、中でも特に自動車のエンジンカバーとして好適に使用できる。

## 実施例

以下に本発明の具体例を説明する。しかし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

また、以下に説明する実施例および比較例において、各種物性値  
5 の測定は以下の方法により行なわれた。

(1) 層状珪酸塩の分散性：広角X線回析装置（リガク社製、型番 R A D - r B）を用いて、樹脂ペレット中における層状珪酸塩の分散性を測定した。

(2) 強化ポリアミド樹脂および非強化ポリアミド樹脂の相対粘度  
10 : 96 重量%濃度の濃硫酸を溶媒としてそれぞれの樹脂の乾燥ペレットを濃度が 1 g / d l となるように溶解し、温度 25 °C で測定した。

(3) 曲げ強度 (M P a) および曲げ弾性率 (G P a) : A S T M - D - 7 9 0 に記載の方法に準じて測定した。

15 (4) 荷重たわみ温度 (°C) : A S T M - D - 6 4 8 に記載の方法に準じて、荷重 1 . 8 6 M P a の応力下で測定した。

(5) アイゾット衝撃強度 (J / m) : A S T M - D - 6 4 8 に記載の方法に準じて、厚み 3 . 2 m m の試験片に所定の深みのノッチを付けて測定した。

20 (6) 引張りウエルド強度 : A S T M - D - 6 3 8 に記載の方法に準じて、A S T M - D - 6 3 8 - I 型ダンベル試験片を作製した。  
すなわち、両端 2 個所にゲートを持つダンベル片用金型を用いて、中心部にウエルドラインを有する厚み 3 . 2 m m のダンベル試験片を作製し、これを用いて引張試験を行った。

25 (7) メタリック調の外観 : 幅 5 0 m m 、長さ 9 0 m m 、厚さ 2 m

mのプレートを作製して試料とした。この試料を室内の蛍光灯の下であらゆる角度から、その見栄えと均一分散性とを肉眼により観察し、以下の3段階にて評価した。

○：光の反射が多くて、分散の度合いが均一であった

5           △：光の反射および分散の度合いが普通であった

×：光の反射が少なく、分散の度合いが不均一であった

(8) 比重：J I S - K 7 1 1 2に記載の方法に準じて、水中置換法により測定した。

(9) 耐熱変色性：50×90mm角×厚さ2mmのプレートを作  
10 製し、これらのプレートを角板を120℃のオーブンに入れ、400時間放置した。そして、角板の表面を分光式色差計（日本電色工業社製、SZ-Σ90）を用いて測定し、色差値ΔEを指標として評価した。なお、ΔEは、値が小さいほど耐熱変色性が良好である。

15 (10) エンジンカバーの外観検査：成形品の表面においてウエルドラインやフローマークの有無を肉眼で判定し、以下の3段階で評価した。

◎：ほとんど目立たなかった

○：よく見ると気になった

20           △：目立った

(11) エンジンカバーのメタリック感：成形品の表面のメタリック感について以下の3段階で評価した。

◎：金属調の光沢が美しかった

○：金属粉の高輝感があった

25           △：光沢感が少なく灰色であった

(12) 落球衝撃エネルギー (J) : 1.6 t - 100 φ の試験片  
を作製し、デュボン式落球衝撃試験に準じて付加 1 kg で落球させ  
、以下の式により落球衝撃エネルギーを求めた。

$$\text{落球衝撃エネルギー} = G_0 + (G_1 - G_0) / 2$$

5             $G_0$  : 破壊しない最高高さ × 重力加速度 × 落下荷重

$G_1$  : 破壊する最低高さ × 重力加速度 × 落下荷重

(13) 落下試験 : 肉厚 3 mm、縦 500 mm × 横 500 mm、深  
さ約 100 mm のエンジンカバーを作製し、この製品に 130 °C で  
65 時間のアニール処理を施した。そして、このアニール処理を施  
10    したエンジンカバーを下記の処理条件 1 あるいは 2 にて処理した後  
、高さ 1 m よりコンクリート面に落下させ、それぞれの処理条件に  
ついて平面落下と角落下についてエンジンカバーの状態を観察した  
。なお、平面落下とは、天面 (意匠面) が落下面となるように落下  
させたものであり、角落下とはカバー四隅の角部が落下面となるよ  
15    うに落下させたものである。

処理条件 1 : 23 °C - 50 % RH - 3 H

処理条件 2 : 23 °C - 50 % RH - 72 H

(14) 外観検査 : 肉厚 2 t、70 mm × 90 mm の板状の試験片  
を作製し、この成形品の外観を以下の 2 段階で評価した。

20            ◎ : 白っぽい金属感があり、光沢感に優れていた

○ : 若干黒ずみが見られた

(15) 流動性 (mm) : バーフローによる測定法に準じて測定し  
た。すなわち、幅 20 mm、厚さ 2 mm のスパイラル状の金型を用  
い、ポリアミド樹脂としてナノコンポジットナイロン 6 およびナイ  
25    ロン 6 を用いた場合は、樹脂温度を 250 °C とし、ナイロン 66 を

用いた場合は樹脂温度を  $280^{\circ}\text{C}$  として、金型温度  $80^{\circ}\text{C}$ 、射出圧力  $80\text{ MPa}$  で射出し、流動長を測定した。

### 実施例 1

- 5      ポリアミド樹脂を製造するに際し、まず、膨潤性フッ素雲母系鉱物の合成を行った。すなわち、ボールミルにより平均粒径が  $2\text{ }\mu\text{m}$  となるように粉碎したタルク  $80$  重量%に対し、平均粒径が同じく  $2\text{ }\mu\text{m}$  の珪フッ化ナトリウム  $20$  重量%を混合し、混合物を作製した。そして、前記混合物を磁性ルツボに入れ、電気炉で  $800^{\circ}\text{C}$  に
- 10    1 時間保持してフッ素雲母系鉱物を合成した。

- 生成したフッ素雲母系鉱物の粉末について、リガク社製の R A D - r B 型広角 X 線回折装置を用いて広角 X 線回折測定を行った。得られた測定結果は、原料タルクの C 軸方向の厚み  $9.2\text{ }\text{\AA}$  に対するピークが消失しており、膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す  $12$
- 15     $\sim 13\text{ }\text{\AA}$  に対応するピークが認めるものであった。

次にこの膨潤性フッ素系雲母系鉱物を用いて強化ナイロン 6 樹脂を作製した。

- ナイロン 6 の原料である  $\epsilon$ -カプロラクタム  $10\text{ kg}$  に対し、 $1\text{ kg}$  の水と  $200\text{ g}$  の膨潤性フッ素雲母系鉱物とを添加し、これを
- 20    内容積  $30$  リットルの反応缶に入れ、 $\epsilon$ -カプロラクタムを重合した。そして、この原料混合物を攪拌しながら  $250^{\circ}\text{C}$  に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、 $15\text{ Kg/cm}^2$  の圧力まで昇圧した。次いで、常圧まで放圧し、 $260^{\circ}\text{C}$  で  $3$  時間重合した。重合の終了した時点で反応缶から強化ナイロン 6 樹脂を払い出し、これを切断
- 25    してペレットとした。このペレットを  $95^{\circ}\text{C}$  の熱水で処理して精練

を行った後、真空乾燥した。

得られた強化ナイロン6樹脂は、相対粘度が2.5であり、全体を100重量%として膨潤性フッ素雲母系鉱物を2.0重量%含有するものであった。

- 5     また、この強化ナイロン6樹脂のペレットについて、広角X線回折測定を行った結果、膨潤性フッ素雲母系鉱物の厚み方向のピークは完全に消失しており、ナイロン6樹脂中に膨潤性フッ素雲母系鉱物が分子レベルで均一に分散されていることがわかった。

- 10     この強化ナイロン6樹脂のペレット100重量部に対し、メタリック色を発現する粒子として平均粒径が $15\mu\text{m}$ でアスペクト比が750のアルミニウム粉（住友カラー社製、EPC-8E-297）1重量部を配合し、シリンダー温度を $260^{\circ}\text{C}$ に設定した二軸混練機（東芝機械社製、TEM-37BS）を用いてペレットを作製した。

- 15     次にこのペレットを用い、シリンダー温度を $250^{\circ}\text{C}$ に設定した射出成形機（東芝機械社製、型番IS-80）で射出成形し、曲げ強度、曲げ弾性率、荷重たわみ温度、アイゾット衝撃強度、引張りウエルド強度、メタリック調の外観、比重を測定するための各試験片を作製した。

- 20     得られた試験片の物性を表1に示す。

表 1

配 合 割 合	実施例 1		実施例 2		実施例 3		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
	強化ポリアミド 樹脂	種類 (重量部)	A1* 100	A2* 100	A2* 100	A2* 100								
試 験 片 物 性	メタリック感を 発現する粒子 (アルミ粉)	粒径( $\mu$ m) アスペクト比 (重量部)	15 750 1	15 750 1	15 750 1	50 2500 2	15 750 1	15 750 1	15 750 1	50 2500 1	50 2500 1	50 2500 1	50 2500 1	50 2500 1
	ガラス繊維	(重量部)							20	15	15	15		
	ワラストナイト	(重量部)											30	
	ナイロン6	(重量部)				100	100	100	80	85	85	85	70	
	曲げ強度	(MPa)	140	160	160	140	92	92	175	153	153	153	125	
	曲げ弾性率	(GPa)	4.0	4.5	4.5	4.0	2.7	2.7	5.0	4.2	4.2	4.2	4.3	
	荷重たわみ温度	(°C)	146	152	152	146	70	70	195	185	185	185	120	
	アイソット衝撃強度	(J/m)	39	40	40	39	53	53	69	62	62	62	26	
	引張りウエルド強度	(MPa)	40	39	39	54	63	63	62	54	54	54	64	
	メタリック調の外観		○	○	○	○	○	○	×	△	△	△	×	
	比重		1.15	1.16	1.16	1.17	1.15	1.15	1.28	1.24	1.24	1.24	1.39	

A1\*: ナイロン6Iに膨潤性フッ素雲母鉱物を2重量%配合した強化ポリアミド樹脂

A2\*: ナイロン6Iに膨潤性フッ素雲母鉱物を4重量%配合した強化ポリアミド樹脂

## 実施例 2

ポリアミド樹脂組成物を製造するに際し、上記実施例 1 とは別の配合割合を有するポリアミド樹脂組成物を作製した。すなわち、ナイロン 6 の原料である  $\epsilon$ -カプロラクタムに対し、上記方法で合成した膨潤性フッ素雲母系鉱物 400 g と水 1 kg とを加え、反応缶に入れた。

そして、それ以外は実施例 1 と同様にして樹脂ペレットを作製した。

得られた強化ナイロン 6 樹脂は、相対粘度が 2.2 で、全体を 100 重量%として膨潤性フッ素雲母系鉱物を 4.0 重量%含有するものであった。また、実施例 1 と同様にナイロン 6 樹脂中に膨潤性フッ素雲母系鉱物が分子レベルで均一に分散されているものであった。

この強化ナイロン 6 樹脂のペレット 100 重量部に対し実施例 1 と同様の平均粒径が  $15\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 750 のアルミニウム粉 1 重量部を配合した。そして実施例 1 と同様にして試験片を作製した。

得られた試験片の物性を表 1 に示す。

## 20 実施例 3

実施例 2 で作製した強化ナイロン 6 樹脂のペレット 100 重量部に対し、メタリック色を発現する粒子として平均粒径が  $50\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 2500 のアルミニウム粉（住友カラー社製、EPC-8E-340）2 重量部と、非強化ポリアミド樹脂として相対粘度 2.5 のナイロン 6 樹脂（ユニチカ社製、A1030JR）1

00重量部とを配合した。そしてそれ以外は、実施例1と同様にして各試験片を作製した。

得られた試験片の物性を表1に示す。

- 5 実施例1～3で得られたポリアミド樹脂組成物は、膨潤性フッ素雲母鉱物の配合割合が本発明の範囲内である強化ポリアミド樹脂を用いたため、曲げ強度や曲げ弾性率などの機械的強度や、耐衝撃性や、耐熱性が良好で、比重の小さいものとなった。さらに、メタリック色を発現するアルミニウム粉の配合割合を本発明の範囲内としたため、メタリック調の外観性の良いものが得られた。

中でも実施例3では、強化ポリアミド樹脂とメタリック色を発現するアルミニウム粉とからなるポリアミド樹脂組成物に、さらに非強化ポリアミド樹脂であるナイロン6を本発明の範囲内で配合したため、特に引張りウエルド強度が向上した。

- 15 その結果、自動車用のエンジンカバーとして好適に使用できるものとなった。

#### 比較例 1

- 膨潤性フッ素雲母鉱物を配合していない非強化ポリアミド樹脂で  
20 ある相対粘度2.5のナイロン6（ユニチカ社製、A1030JR）のペレット100重量部に対し、実施例1と同様の平均粒径が15 $\mu$ mでアスペクト比が750のアルミニウム粉1重量部を配合した。そして、それ以外は実施例1と同様にして、各試験片を作製した。

- 25 得られた試験片の物性を表1に示す。

## 比較例 2

- 膨潤性フッ素雲母鉱物を配合していない非強化ポリアミド樹脂である相対粘度 2.5 のナイロン 6 (ユニチカ社製、A 1 0 3 0 J R 5 ) のペレット 8 0 重量部と、繊維径 1 3  $\mu$  m、繊維長 3 m m のガラス繊維 (日本電気硝子社製、T - 2 8 9 ) 2 0 重量部との合計 1 0 0 重量部に対し、実施例 1 と同様の平均粒径が 1 5  $\mu$  m でアスペクト比が 7 5 0 のアルミニウム粉 1 重量部を配合した。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、各試験片を作製した。
- 10 得られた試験片の物性を表 1 に示す。

## 比較例 3

- 比較例 2 と同様のナイロン 6 樹脂のペレット 8 5 重量部とガラス繊維 1 5 重量部との合計 1 0 0 重量部に対し、実施例 3 と同様の平均粒径が 5 0  $\mu$  m でアスペクト比が 2 5 0 0 のアルミニウム粉 1 重量部を配合した。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、各試験片を作製した。
- 15 得られた試験片の物性を表 1 に示す。

## 20 比較例 4

- 膨潤性フッ素雲母鉱物を配合していない非強化ポリアミド樹脂である相対粘度 2.5 のナイロン 6 (ユニチカ社製、A 1 0 3 0 J R ) のペレット 7 0 重量部とワラストナイト (キンセイマテック社製、E P W - 4 0 0 ) 3 0 重量部との合計 1 0 0 重量部に対し、実施例 3 と同様の平均粒径が 5 0  $\mu$  m でアスペクト比が 2 5 0 0 のアル
- 25

ミニウム粉 1 重量部を配合した。そしてそれ以外は、実施例 1 と同様にして各試験片を作製した。

得られた試験片の物性を表 1 に示す。

- 5      比較例 1 は、強化ポリアミド樹脂が配合されていなかったため、曲げ強度や曲げ弾性率や耐熱性に劣るものとなった。

- 比較例 2、3 は、強化ポリアミド樹脂が配合されていないことに加えて強化材としてガラス繊維が配合されていたため、光沢感に劣り良好なメタリック調の外観を得ることができず、また、比重も大  
10      大きく軽量なポリアミド樹脂組成物は得られなかった。

比較例 4 は、強化ポリアミド樹脂が配合されていないことに加えて強化材としてワラストナイトを配合していたため、成形品表面は白っぽくなりメタリック調の外観を得ることができず、また比重も大きくなり、軽量なポリアミド樹脂組成物は得られなかった。

15

#### 実施例 4

- 実施例 2 で作製した強化ナイロン 6 樹脂のペレット 50 重量部に対し、メタリック色を発現する粒子として平均粒径 50  $\mu\text{m}$  でアスペクト比が 2500 のアルミニウム粉（住友カラー社製、EPC-  
20      8E-340）1 重量部と、非強化ポリアミド樹脂として相対粘度 2.5 のナイロン 6 樹脂のペレット（ユニチカ社製、A1030JR）50 重量部とを配合した。そしてそれ以外は、実施例 1 と同様にして各試験片を作製した。

得られた試験片の物性を表 2 に示す。

表 2

配合割合	実施例4		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
	強化ポリアミド樹脂	種類 (重量部)				
配合割合	メタリック感を発現する粒子(アルミ粉)	粒径( $\mu\text{m}$ ) アスペクト比 (重量部)	A2* 50 50 2500 1	A2* 50 50 2500 1	A2* 50 50 2500 1	A2* 50 50 2500 1
	熱変色防止剤	種類 (重量部)	— —	B1171 1	塩化第一銅 1	AO-23 1
	ナイロン6	(重量部)	50	50	50	50
	曲げ強度	(MPa)	140	140	140	140
試験片物性	曲げ弾性率	(GPa)	4.0	4.0	4.0	4.0
	荷重たわみ温度	( $^{\circ}\text{C}$ )	146	146	146	146
	アイゾット衝撃強度	(J/m)	40	40	40	40
	引張りウエルド強度	(MPa)	54	54	54	54
	メタリック調の外観		○	○	○	○
	比重		1.17	1.17	1.17	1.17
	$\Delta E$		15	4	8	5

A2\*: ナイロン6に膨潤性フッ素雲母鉱物を4重量%配合した強化ポリアミド樹脂

## 実施例 5

- 強化ナイロン 6 樹脂のペレットと、アルミニウム粉と、非強化ポリアミド樹脂のペレットとに加えて、さらに熱変色防止剤としてホスファイト系化合物（旭電化工業社製、アデカスタブ P E P 3 6）
- 5 1 重量部を配合した。そしてそれ以外は、実施例 4 と同様にして各試験片を作製した。

得られた試験片の物性を表 2 に示す。

## 実施例 6

- 10 強化ナイロン 6 樹脂のペレットと、アルミニウム粉と、非強化ポリアミド樹脂のペレットとに加えて、さらに熱変色防止剤としてヒンダードフェノール（チバガイギー社製、B 1 1 7 1）1 重量部を配合した。そしてそれ以外は、実施例 4 と同様にして各試験片を作製した。

- 15 得られた試験片の物性を表 2 に示す。

## 実施例 7

- 強化ナイロン 6 樹脂のペレットと、アルミニウム粉と、非強化ポリアミド樹脂のペレットとに加えて、さらに熱変色防止剤として塩
- 20 化第一銅（試薬）1 重量部を配合した。そしてそれ以外は、実施例 4 と同様にして各試験片を作製した。

得られた試験片の物性を表 2 に示す。

## 実施例 8

- 25 強化ナイロン 6 樹脂のペレットと、アルミニウム粉と、非強化ポ

リアミド樹脂のペレットとに加えて、さらに熱変色防止剤としてチオエーテル系化合物（旭電化工業社製、アデスタブ A O - 2 3）1 重量部を配合した。そしてそれ以外は、実施例 4 と同様にして各試験片を作製した。

5 得られた試験片の物性を表 2 に示す。

実施例 4 は、上記実施例 1 ～ 3 と同様に、膨潤性フッ素雲母鉱物の配合割合が本発明の範囲内である強化ポリアミド樹脂と、メタリック色を発現するアルミニウム粉との配合割合を本発明の範囲内としたため、曲げ強度や曲げ弾性率などの機械的強度や、耐衝撃性や、耐熱性が良好で、比重が小さく、外観性の良いものが得られた。

また、実施例 5 ～ 8 は、前記実施例 4 の成分に加えてさらに各種の熱変色防止剤が本発明の範囲内で配合されていたため、いずれも実施例 4 で得られたポリアミド樹脂組成物よりも色差値の小さいものが得られ、耐熱変色性に優れたものとなった。

その結果、上記実施例 1 ～ 4 よりもさらに自動車用のエンジンカバーとして好適に使用できるものとなった。

#### 実施例 9

20 樹脂成分として、層状珪酸塩である膨潤性フッ素雲母系鉱物が分子レベルで均一に分散されたナノコンポジットナイロン 6（ユニチカ社製、M 2 3 5 0）を用いた。このナノコンポジットナイロン 6 樹脂は、相対粘度が 2 . 4 であり、この 1 0 0 重量%のうちに膨潤性フッ素雲母系鉱物を 2 . 0 重量%含有するものであり、重合により製造されたものである。

25

このナノコンポジットナイロン6のペレット100重量部に対し、メタリック色を発現する粒子として平均粒径50 $\mu$ mでアスペクト比が2500のアルミニウム粉（住友カラー社製、EPC-8E-340）1重量部と、平均粒径20 $\mu$ mでアスペクト比が67の  
5   マイカ製パール顔料（メルクジャパン社製、イリオジン#100）0.2重量部とを配合し、シリンダー温度を260℃に設定した二軸混練機（東芝機械社製、TEM-37BS）を用いてペレットを作製した。次にこのペレットを用いてシリンダー温度を250℃に  
10   設定した射出成形機（東芝機械社製、型番IS-100E）を用いて、金型温度80℃、射出圧力100MPaで、幅50mm、長さ90mm、厚さ2mmの長方形板状の樹脂成形品を射出成形した。

得られた樹脂成形品の表面反射率、メタリック感、曲げ弾性率、荷重たわみ温度、比重を表3に示す。

表 3

			実施例9	実施例10
材料	強化ポリアミド樹脂	品名	ナコンボジット ナイロン6 M2350	ナコンボジット ナイロン6 1015C2
		樹脂成分	ナイロン6	ナイロン6
		層状珪酸塩	膨潤性フッ素 雲母系鉱物 2	モンモリロナイト 2
		(重量部)	100	100
		粒径(μm)	50	50
	メタリック感を 発現する粒子	アルミ粉 アスペクト比	2500	2500
		(重量部)	1	1
		パール 粒径(μm)	20	20
		アスペクト比	67	67
		顔料 (重量部)	0.2	0.2
成形品 物性	表面反射率 (%)		66	65
	メタリック感		○	○
	曲げ弾性率 (GPa)		4.1	3.5
	荷重たわみ温度 (°C)		147	147
	比重		1.15	1.15

## 実施例 10

樹脂成分として、層状珪酸塩であるモンモリロナイトが分子レベルで均一に分散されたナノコンポジットナイロン6（宇部興産社製、1015C2）を用いた。このナノコンポジットナイロン6は、  
5 相対粘度が2.6であり、この100重量%のうちのモンモリロナイトを2重量%含有するものであり、重合により製造されたものである。

そしてそれ以外は実施例9と同様にして、樹脂成形品を作製した。

10 得られた樹脂成形品の物性を表3に示す。

実施例9、10で得られた樹脂成形品は、層状珪酸塩で強化したポリアミド樹脂にメタリック色を有する粒子を含有させたため、表面反射率が60%以上となり、良好なメタリック感が得られた。

15 また、層状珪酸塩で強化した強化ポリアミド樹脂を主成分としていたため、曲げ弾性率や耐熱性が良好で、比重の小さいものが得られた。

従って、これらの樹脂成形品は、自動車用のエンジンカバーとして好適に使用できるものであった。

20

## 実施例 11

樹脂成分として、実施例9で用いた樹脂であるナノコンポジットナイロン6樹脂を用いた。このナノコンポジットナイロン6のベレット100重量部に対し、メタリック色を発現する粒子として、平均粒径が50 $\mu$ mでアスペクト比が2500のアルミニウム粉（住  
25

友カラー社製、EPC-8E-340) 1.2重量部と、平均粒径が $45\mu\text{m}$ でアスペクト比が64のマイカ製パール顔料(宝通商社製) 0.4重量部を配合し、シリンダー温度を $260^{\circ}\text{C}$ に設定して、二軸混練機(東芝機械社製、TEM-37BS)を用いてペレットを作製した。

次にこのペレットを用いて、シリンダー温度を $250^{\circ}\text{C}$ に設定した射出成形機(東芝機械社製、型番IS-450)を用いて、金型温度 $80^{\circ}\text{C}$ 、射出圧力 $100\text{MPa}$ でエンジンカバーを射出成形した。

10 得られたエンジンカバーの外観検査の結果を表4に示す。

表 4

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	
		ナノコンボシート ナイロン6 M2350 100	ナノコンボシート ナイロン6 M2350 100	ナノコンボシート ナイロン6 M2350 100	ナノコンボシート ナイロン6 M2350 100	
材料	強化ポリアミド樹脂	種類 品名 (重量部)				
		粒径(μm)	50	50	95	55
		アスペクト比 (重量部)	2500	2500	38	7.3
	アルミ粉	粒径(μm)	1.2	0.6	2	1.6
		アスペクト比 (重量部)		55		95
		アスペクト比 (重量部)		7.3		38
	メタリック感を 発現する粒子	パール 顔料	粒径(μm)	45	15	
			アスペクト比 (重量部)	64	10	
			粒径(μm)	0.4	0.2	
			アスペクト比 (重量部)		45	
エンジンカバー 物性	成形品外観検査 (感性試験)	ウエルライン、フローマーク メタリック調の外観	△	○	◎	
		◎	◎	○	△	

## 実施例 1 2

- メタリック色を発現する粒子として、平均粒径が  $50\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 2500 のアルミニウム粉（住友カラー社製、EPC-8E-340）0.6重量部と、平均粒径が  $55\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 7.3 のアルミニウム粉（大和金属粉工業社製、102C）0.3重量部と、平均粒径が  $15\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 64 のマイカ製パール顔料（メルクジャパン社製、イリオジン#111）0.2重量部と、平均粒径が  $45\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 64 のマイカ製パール顔料（宝通商社製）0.4重量部とを配合した。
- 10    そしてそれ以外は実施例 1 1 と同様にして、エンジンカバーを製作した。

得られたエンジンカバーの外観検査の結果を表 4 に示す。

## 実施例 1 3

- 15    メタリック色を発現する粒子として、マイカ製パール顔料は配合せずに、平均粒径が  $95\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 38 のアルミニウム粉（大和金属粉社製、102B）2重量部のみを配合した。
- そしてそれ以外は実施例 1 1 と同様にして、エンジンカバーを製作した。

- 20    得られたエンジンカバーの外観検査の結果を表 4 に示す。

## 実施例 1 4

- メタリック色を発現する粒子として、マイカ製パール顔料は配合せずに、平均粒径が  $55\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 7.3 のアルミニウム粉（大和金属粉社製、102C）1.6重量部と、平均粒径が 9
- 25

5  $\mu\text{m}$ でアスペクト比が38のアルミニウム粉（大和金属鉱業社製、102B）0.4重量部とを配合した。

そしてそれ以外は実施例11と同様にして、エンジンカバーを製作した。

5 得られたエンジンカバーの外観検査の結果を表4に示す。

実施例11は、アルミニウム粉やマイカ製パール顔料のアスペクト比が大きかったため、得られたエンジンカバーの表面にはウエル  
10 ミニウム粉に加えてマイカ製パール顔料が配合されていたため、光沢の良いメタリック調の外観に優れたものであった。

実施例12は、上記実施例11と同様にアスペクト比の大きいアルミニウム粉とマイカ製パール顔料を使用した。さらに加えてアスペクト比の小さいアルミニウム粉とマイカ製パール顔料とが配合  
15 されていたため、ウエルラインやフローマークは良く見ると気になる程度にまで抑えられた。また、上記と同様にアルミニウム粉だけでなくマイカ製パール顔料を配合したため、光沢が良くメタリック調の外観の良いものが得られた。

実施例13は、アスペクト比のやや小さいアルミニウム粉のみを使用  
20 したため、ウエルラインやフローマークは良く見ると気になる程度にまで抑えられた。しかし、マイカ製パール顔料は配合されていなかったため、高輝感が発生し、上記実施例11、12よりもややメタリック調の外観に劣るものとなった。

実施例14は、実施例13で使したアルミニウム粉に加えてさ  
25 らにアスペクト比の小さいアルミニウム粉を配合したため、ウエル

ドラインやフローマークが目立たない外観性の良いものが得られた。しかし、アスペクト比の小さいアルミニウム粉の配合割合が増えたため、成形品の表面は光沢感に劣る灰色となり、メタリック調の外観にやや劣るものとなった。

## 5

## 実施例 1 5

樹脂成分として、実施例 9 で用いたナノコンポジットナイロン 6 (ユニチカ社製、M 2 3 5 0) を用いた。このナノコンポジットナイロン 6 のペレット 9 7 重量部に対し、メタリック色を発現する粒子として、平均粒径が  $50\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 2 5 0 0 のアルミニウム粉 (住友カラー社製、E P C - 8 E - 3 4 0) 1 . 2 重量部と、平均粒径が  $45\ \mu\text{m}$  でアスペクト比が 6 4 のマイカ製パール顔料 (宝通商社製) 0 . 4 重量部と、さらに加えて耐衝撃性を向上させるためにエチレン・プロピレン系重合体に無水マレイン酸をグラフト重合した耐衝撃性改良剤 (三井化学社製、タフマー M 1 3 0 7) を 3 重量部配合し、シリンダー温度を  $260^\circ\text{C}$  に設定して、二軸混練機 (東芝機械社製、T E M - 3 7 B S) を用いてペレットを作製した。

次にこのペレットを用いてシリンダー温度を  $250^\circ\text{C}$  に設定した射出成形機 (東芝機械社製、型番 I S - 8 0) で射出成形し、落球衝撃エネルギーを測定するための試験片を作製した。

得られた試験片の物性を表 5 に示す。合わせて比較のために耐衝撃性改良剤の配合されていない実施例 1 1 の物性を表 5 に示す。

表 5

		実施例11	実施例15	実施例16	実施例17
種類 品名 (重量部)		ナノコンポジット ナイロン6 M2350 100	ナノコンポジット ナイロン6 M2350 97	ナノコンポジット ナイロン6 M2350 95	ナノコンポジット ナイロン6 M2350 93
材料	アルミ粉	粒径(μm)	50	50	50
		アスペクト比	2500	2500	2500
		(重量部)	1.2	1.2	1.2
	メタリック感を 発現する粒子	粒径(μm)	45	45	45
		アスペクト比	64	64	64
		(重量部)	0.4	0.4	0.4
耐衝撃性 改良剤	種類	—	T-1*	T-1*	
	(重量部)	0	3	5	7
物性	落球衝撃エネルギー(J)	8.3	10.8	12.7	16.7

T-1\*: エチレン・プロピレン共重合体に無水マレイン酸をグラフト重合したもの(タフマー-M1307)

## 実施例 16、17

ナノコンポジットナイロン6のペレットおよび耐衝撃性改良剤の配合割合を表5に示すようにした。

そしてそれ以外は実施例15と同様にして、試験片を作製した。

5 得られた試験片の落球衝撃エネルギーの測定結果を表5に示す。

実施例15～17は、耐衝撃性改良剤の配合されていない実施例11に較べて、その落球衝撃エネルギーが大きいものであった。このような落球衝撃エネルギーの大きい成形品は、エンジンカバーな  
10 どの筐体として好適に使用できるものであった。

## 実施例 18

樹脂成分として、実施例9で用いたナノコンポジットナイロン6（ユニチカ社製、M2350）を用いた。このナノコンポジットナイロン6のペレット94重量部に対し、メタリック色を発現する粒子として、平均粒径が50 $\mu$ mでアスペクト比が2500のアルミニウム粉（住友カラー社製、EPC-8E-340）1.2重量部と、平均粒径が45 $\mu$ mでアスペクト比が64のマイカ製パール顔料（宝通商社製）0.4重量部と、さらに加えて耐衝撃性を向上させる目的で、ガラス繊維（日本電気硝子社製、T-289）2重量部とタルク（日本タルク社製、ミクロエースK-1）4重量部とを配合し、シリンダー温度を260℃に設定した二軸混練機（東芝機械社製、TEM-37BS）を用いてペレットを作製した。

次にこのペレットを用いて、シリンダー温度を250℃に設定した射出成形機（東芝機械社製、型番IS-450）で射出成形して  
25

エンジンカバーを作製し、落下試験を行った。

得られたエンジンカバーの落下試験の結果を表 6 に示す。合わせて比較のために耐衝撃性改良剤および強化材の配合されていない実施例 1 1 と耐衝撃性改良剤のみが配合された実施例 1 5 の物性を表

5 6 に示す。

表 6

		実施例11	実施例15	実施例18	実施例19
材料	種類 品名 (重量部)	ナノコンポジット ナロン6 M2350 100	ナノコンポジット ナロン6 M2350 97	ナノコンポジット ナロン6 M2350 94	ナノコンポジット ナロン6 M2350 85
	強化ポリアミド樹脂	粒径( $\mu\text{m}$ )	50	50	50
		アスペクト比	2500	2500	2500
		(重量部)	1.2	1.2	1.2
	メタリック感を 発現する粒子	粒径( $\mu\text{m}$ )	45	45	45
		アスペクト比	64	64	64
		(重量部)	0.4	0.4	0.4
		耐衝撃性改良剤	3		
	ガラス繊維 タルク	(重量部)		2	5
		(重量部)		4	3
物性	製品落下 試験	処理 条件1	3回目OK 2回目ヒビワレ	3回目ヒビワレ	3回目ヒビワレ
			3回目OK 1回目ワレ	3回目OK 1回目ヒビワレ	3回目OK 1回目ヒビワレ
		処理 条件2			

## 実施例 1 9

ナノコンポジットナイロン6のペレットと、強化材としてのガラス繊維とタルクの配合割合を表6に示すようにした。

そしてそれ以外は実施例18と同様にして試験片を作製した。

5 得られた試験片の落下試験の結果を表6に示す。

実施例18、19は、耐衝撃性改良剤および強化材の配合されていない実施例11に比べて処理条件1、2のいずれの場合においてもわれにくくなっていた。また、耐衝撃性改良剤の配合された実施  
10 例15に比べるとややその性能に劣るものであったが、いずれもエンジンカバーとして実使用に耐えうるものであった。

## 実施例 2 0

樹脂成形品を製造するに際し、まず、顔料マスターの作製を行った。すなわち、実施例9で使用したナノコンポジットナイロン6（  
15 ユニチカ社製、M2350）のペレット84%と、粒径50 $\mu$ m、アスペクト比2500のアルミニウム粉（住友カラー社製、EPC-8E-340）12%と、粒径45 $\mu$ m、アスペクト比64のマイカ製パール顔料（宝通商社製）4%とを配合し、シリンダー温度  
20 を260℃に設定した単軸混練機（エンブラ産業社製、ED-65）を用いて顔料マスター（CM-1）を作製した。

この顔料マスター（CM-1）のペレット10重量部と、上記と同様のナノコンポジットナイロン6のペレット90重量部とを配合し、シリンダー温度を250℃に設定した射出成形機（東芝機械社  
25 製、型番IS-80）で射出成形して試験片を作製し、その外観検

査を行った。

得られた試験片の外観検査の結果を表 7 に示す。合わせて比較のために、ナノコンポジットナイロン 6 のペレットとアルミニウム粉とマイカ製パール顔料とを顔料マスターを作製せずに直接溶融混練

5    した実施例 1 1 を表 7 に示す。

表 7

		実施例11	実施例20	実施例21	実施例22
材料	強化ポリアミド樹脂	種類 品名 (重量部)	ナコンボジット ナイロン6 M2350 100	ナコンボジット ナイロン6 M2350 80	ナコンボジット ナイロン6 M2350 70
	メタリック感を 発現する粒子	アルミ粉	粒径( $\mu\text{m}$ ) アスペクト比 (重量部)		
		パール顔料	1.2		
			粒径( $\mu\text{m}$ ) アスペクト比 (重量部)		
	顔料マスター	種類 (重量部)	45 64 0.4		
物性	外観性		CM-1* 10	CM-2* 20	CM-3* 30
		○	◎	◎	◎

CM-1 \* : アルミ粉12%、マイカ製パール顔料4%、ナコンボジットナイロン6(M2350)84%

CM-2 \* : アルミ粉6%、マイカ製パール顔料2%、ナコンボジットナイロン6(M2350)92%

CM-3 \* : アルミ粉3%、マイカ製パール顔料1%、ナコンボジットナイロン6(M2350)96%

## 実施例 2 1

- 実施例 9 で用いたナノコンポジットナイロン 6 のペレット 9 2 % と、粒径 5 0  $\mu$  m、アスペクト比 2 5 0 0 のアルミニウム粉（住友カラー社製、E P C - 8 E - 2 9 7）6 % と、粒径 4 5  $\mu$  m、アスペクト比 6 4 のマイカ製パール顔料（宝通商社製）2 % とからなる顔料マスター（C M - 2）ペレットを実施例 2 0 と同様にして作製した。この顔料マスター（C M - 2）ペレットと上記のナノコンポジットナイロン 6 のペレットとの配合割合を表 7 に示すようにした。
- 10      そしてそれ以外は実施例 2 0 と同様にして試験片を作製し、その外観検査を行った。

得られた試験片の外観検査の結果を表 7 に示す。

## 実施例 2 2

- 15      実施例 9 で用いたナノコンポジットナイロン 6 のペレット 9 6 % と、粒径 5 0  $\mu$  m、アスペクト比 2 5 0 0 のアルミニウム粉（住友カラー社製、E P C - 8 E - 2 9 7）3 % と、粒径 4 5  $\mu$  m、アスペクト比 6 4 のマイカ製パール顔料（宝通商社製）1 % とからなる顔料マスター（C M - 3）ペレットを実施例 2 0 と同様にして作製した。この顔料マスター（C M - 3）ペレットと上記のナノコンポジットナイロン 6 のペレットとの配合割合を表 7 に示すようにした。
- 20
- そしてそれ以外は実施例 2 0 と同様にして試験片を作製し、その外観検査を行った。

- 25      得られた試験片の外観検査の結果を表 7 に示す。

実施例 20～22 は、予め顔料マスターペレットを作製してナノ  
コンボジットナイロン 6 のペレット（強化ポリアミド樹脂のペレ  
ット）とペレットブレンドしているため、ナノコンボジットナイロン  
5 6 のペレット（強化ポリアミド樹脂のペレット）に直接顔料を配合  
した実施例 11 よりも、白っぽくしかも光沢感のある外観性の良い  
ものが得られた。

### 実施例 23

10 樹脂成分として、実施例 9 で使用したナノコンボジットナイロン  
6（ユニチカ社製、M2350）を用いた。このナノコンボジット  
ナイロン 6 のペレット 100 重量部に対し、メタリック色を発現す  
る粒子として平均粒径 50  $\mu\text{m}$  でアスペクト比が 2500 のアルミ  
ニウム粉（住友カラー社製、EPC-8E-340）1.0 重量部  
15 と、熱変色防止剤としてホスファイト系化合物である Pep36（  
旭電化社製）1 重量部と、流動性改良剤として酸化ポリエチレンワ  
ックス（ヤスハラケミカル社製）1 重量部とを配合し、シリンダー  
温度を 260  $^{\circ}\text{C}$  に設定した二軸混練機（東芝機械社製、TEM-3  
7BS）を用いてペレットを作製した。次にこのペレットを用いて  
20 シリンダー温度を 250  $^{\circ}\text{C}$  に設定した射出成形機（東芝機械社製、  
型番 IS-100E）を用いて、金型温度 80  $^{\circ}\text{C}$ 、射出圧力 100  
MPa で射出成形し、試験片を作製し、耐熱変色性と流動長とを測  
定した。

その測定結果を表 8 に示す。

表 8

樹脂	強化ポリアミド樹脂		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
	種類	品名 (重量部)	ナノコンポジット ナロン6 M2350 100	ナノコンポジット ナロン6 M2350 97	ナノコンポジット ナロン6 M2350 95	ナノコンポジット ナロン6 M2350 93	ナノコンポジット ナロン6 M2350 93
メタリック感を 発現する 粒子	アルミ粉	粒径( $\mu$ m)	50	50	50	50	50
		アスペクト比 (重量部)	2500 1.0	2500 1.0	2500 1.0	2500 1.0	2500 1.0
添加剤	熱変色防止剤		Pep36 1	Pep36 1	Pep36 1	Pep36 1	Pep36 1
	流動性改良剤		Pewax 1	EB 0.65 St <sub>2</sub> Zn 0.25	EB 0.9	St <sub>2</sub> Zn 0.9	- -
物性	耐熱変色性		5	4	4	4	4
	流動長		58	58	56	58	40

\* Pewax: 酸化ポリエチレンワックス

\* EB: エチレンビスステアリルアミド

## 実施例 2 4

流動性改良剤として酸化ポリエチレンワックス 1 重量部の代りに  
エチレンビスステアリルアミド（日本化成社製、スリパックス E）  
0.65 重量部とステアリン酸亜鉛（堺化学社製）0.25 重量部  
5 とを用いた。そしてそれ以外は実施例 2 3 と同様にして樹脂ペレッ  
トを作成し、上記の方法に従い耐熱変色性と流動長とを測定した。  
その測定結果を表 8 に示す。

## 実施例 2 5

- 10 流動性改良剤として酸化ポリエチレンワックス 1 重量部の代りに  
エチレンビスステアリルアミド（日本化成社製、スリパックス E）  
0.9 重量部を用いた。そしてそれ以外は実施例 2 3 と同様にして  
樹脂ペレットを作成し、上記の方法に従い耐熱変色性と流動長とを  
測定した。
- 15 その測定結果を表 8 に示す。

## 実施例 2 6

- 流動性改良剤として酸化ポリエチレンワックス 1 重量部の代りに  
ステアリン酸亜鉛（堺化学社製）0.9 重量部を用いた。そしてそ  
20 れ以外は実施例 2 3 と同様にして樹脂ペレットを作成し、上記の方  
法に従い耐熱変色性と流動長とを測定した。その測定結果を表 8 に  
示す。

## 実施例 2 7

- 25 比較のために流動性改良剤を配合せず、熱変色防止剤として P e

p 3 6 (旭電化社製) 1 重量部のみを用いた。そしてそれ以外は実施例 2 3 と同様にして樹脂ペレットを作成し、上記の方法に従い耐熱変色性と流動長とを測定した。

その測定結果を表 8 に示す。

5

実施例 2 3 ~ 2 7 は、いずれもナノコンポジットナイロン 6 樹脂 1 0 0 重量部に対し、アルミニウム粉と耐熱変色防止剤としてのホスファイト系化合物 (P e p 3 6) が本発明の範囲内で配合されていたため、メタリック色や耐熱変色性に優れたものが得られた。また

10 、実施例 2 3 ~ 2 6 は、ホスファイト系化合物 (P e p 3 6) の添加による樹脂組成物の粘度上昇を抑える目的で流動性改良剤が配合されていたため、実施例 2 7 に較べて流動長が長く成形性の良いものが得られた。

## 15 産業上の利用可能性

以上のように本発明のポリアミド樹脂組成物は、家電製品の内外装カバーや電気機器の筐体に適する。本発明のポリアミド樹脂組成物は、特にエンジンカバーとして好適に使用できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 層状珪酸塩 0.1 ~ 10 重量% が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、メタリック色を発現する粒子 0.1 ~ 10 重量部を配合したことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。
- 5
2. 層状珪酸塩が、膨潤性フッ素雲母系鉱物、モンモリロナイトのうちのいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド樹脂組成物。
- 10
3. 強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、さらに非強化ポリアミド樹脂を 200 重量部以下の割合で配合してなることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド樹脂組成物。
- 15
4. メタリック色を発現する粒子が、金属反射面を有する粒子、あるいは前記金属反射面を有する粒子と灰白色ないし白色の反射面を有する粒子との混合物であることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド樹脂組成物。
- 20
5. 金属反射面を有する粒子が、アルミニウム、ニッケルもしくは錫の粒子であることを特徴とする請求項 4 記載のポリアミド樹脂組成物。
- 25
6. 灰白色ないし白色の反射面を有する粒子が、マイカ製パール顔料であることを特徴とする請求項 4 記載のポリアミド樹脂組成物。

7. 金属反射面を有する粒子がアルミニウム粉であり、このアルミニウム粉の平均粒径が  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  でアスペクト比が  $5 \sim 3000$  であることを特徴とする請求項 5 記載のポリアミド樹脂組成物  
5 。

8. 灰白色ないし白色の反射面を有する粒子がマイカ製パール顔料であり、このマイカ製パール顔料の平均粒径が  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  でアスペクト比が  $5 \sim 500$  であることを特徴とする請求項 6 記載のポ  
10 リアミド樹脂組成物。

9. 金属反射面を有する粒子と灰白色ないし白色の反射面を有する粒子との混合物が、アルミニウム粉とマイカ製パール顔料の混合物であり、その配合割合が重量比でアルミニウム粉／マイカ製パール  
15 顔料 =  $50 / 50 \sim 98 / 2$  であることを特徴とする請求項 4 記載のポリアミド樹脂組成物。

10. 強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、ホスファイト系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、チオエーテル系化合物及  
20 びハロゲン化銅からなる群より選ばれた熱変色防止剤を 5 重量部以下の割合で配合してなることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド樹脂組成物。

11. 強化ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、耐衝撃性改良剤  
25 を 10 重量部以下の割合で配合してなることを特徴とする請求項 1

記載のポリアミド樹脂組成物。

12. 強化ポリアミド樹脂100重量部に対して、強化材を10重量部以下の割合で配合してなることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

13. 強化ポリアミド樹脂100重量部に対して、熱変色防止剤としてホスファイト系化合物5重量部以下と、流動性改良剤5重量部以下とを配合してなることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

14. 流動性改良剤は、酸化ポリエチレンワックス、脂肪族ビスアミド、高級脂肪酸の金属塩のいずれかであることを特徴とする請求項13記載のポリアミド樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04023

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08L77/00, C08K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08L77/00-77/12, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-12883, A (Unitika Ltd.), 16 January, 1996 (16. 01. 96), Claims ; page 3, column 3, lines 25 to 31 ; page 4, column 5, lines 29 to 36 ; page 5, column 7, lines 10 to 27 (Family: none)	1-14
Y	JP, 8-283566, A (Unitika Ltd.), 29 October, 1996 (29. 10. 96), Claims ; page 2, column 2, lines 1 to 3 ; page 3, column 3, lines 34 to 43, column 4, lines 2 to 9 (Family: none)	1-14
Y	JP, 5-93091, A (Dainichi Seika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 16 April, 1993 (16. 04. 93), Claims ; page 2, column 1, line 4 to column 2, line 23 (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search  
2 December, 1998 (02. 12. 98)

 Date of mailing of the international search report  
8 December, 1998 (08. 12. 98)

 Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP98/04023

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-9866, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 January, 1994 (18. 01. 94), Claims ; page 2, column 2, lines 1 to 8 (Family: none)	10
Y	JP, 3-97755, A (Adeka Argus Chemical Co., Ltd.), 23 April, 1991 (23. 04. 91), Claims ; page 2, upper right column, lines 5 to 9 (Family: none)	10
Y	JP, 7-70448, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 March, 1995 (14. 03. 95), Claim 2 ; page 3, column 3, lines 1 to 7, 34 to 41 (Family: none)	13-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>°</sup> C08L 77/00  
C08K 3/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>°</sup> C08L 77/00 - 77/12  
C08K 3/00 - 13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-12883, A (ユニチカ株式会社) 16. 1月. 1996 (16. 01. 96) 特許請求の範囲、第3頁第3欄第25~31行、第4頁第5欄第29~36行、第5頁第7欄第10~27行 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP, 8-283566, A (ユニチカ株式会社) 29. 10月. 1996 (29. 10. 96) 特許請求の範囲、第2頁第2欄第1~3行、第3頁第3欄第34~43行、第3頁第4欄第2~9行 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP, 5-93091, A (大日精化工業株式会社) 16. 4月. 1993 (16. 04. 93) 特許請求の範囲、第2頁第1欄第4	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 12. 98

国際調査報告の発送日

08.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

印

4J

9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	～第2欄第23行 (ファミリーなし)	
Y	J P, 6-9866, A (住友化学工業株式会社) 18. 1月. 1994 (18. 01. 94) 特許請求の範囲、第2頁第2欄第1～8行 (ファミリーなし)	10
Y	J P, 3-97755, A (アデカ・アーガス化学株式会社) 23. 4月. 1991 (23. 04. 91) 特許請求の範囲、第2頁右上欄第5～9行 (ファミリーなし)	10
Y	J P, 7-70448, A (旭化成工業株式会社) 14. 3月. 1995 (14. 03. 95) 特許請求の範囲請求項2、第3頁第3欄第1～7行、第3頁第3欄第34～41行 (ファミリーなし)	13-14